

TITLE PAGE

44. Zusammensetzung von Krackbenzinen aus H₂-reichem Erdölmittelöl in Abhängigkeit von der Kracktemperatur.
Composition of cracked gasolines from H₂ rich petroleum middle oil as a function of the cracking temperature.

Frame Nos. 263 - 276

000263

Beck. Kalkversuche
1552

26. 1. 1941. Fz/Pf.

A III 1 B

43

Handwritten signature and notes

Kracken, kat
Erschlusmittel

Zusammensetzung von Krackbensinen aus H₂-reinem Reaktionsmittel
in Abhängigkeit von der Kracktemperatur.

Zusammenfassung.

Im Temperaturbereich 420 bis 480° bewirkt steigende Kracktemperatur eine zunehmende Aromatisierung der schweren Anteile (150 - 200°) des Krackbensins. Mit zunehmendem Aromatengehalt dieser Anteile steigt die O.Z. ebenfalls an. Der Anilinpunkt des Schwerebensins wird durch die Kracktemperatur wenig beeinflusst.

Im Leichtbensinanteil steigt der Olefingehalt bei Durchsatz 1,8 mit der Kracktemperatur an, bei Durchsatz 0,6 fällt er bei Erhöhung der Kracktemperatur von 420 auf 450° ab. Temperatursteigerung auf 480° bewirkt dann keine weitere Erhöhung des Olefingehaltes mehr.

Da bei merkbarer Aromaternahme in den Krackbensinen die Olefinbildung zurückgeht, ist anzunehmen, daß eine Aromatenbildung aus den Olefinen stattfindet.

Durch Temperatur- und Durchsatzänderung beim katalytischen Cracken hat man eine Möglichkeit, die oberen Bensinanteile im Klopfwert erheblich zu verbessern.

Unter Mitarbeit von:

gez. Frey

- Dr. Furst
- Meier
- Dehn.

A 95802

Ausführung.

Eine Dieselölfraktion aus Elwerather Öl wurde über Si-Al-Katalysator (K 6752) bei Temperaturen von 420°, 450° und 480° und Durchsatz 1,2 bzw. 0,6 Vol./Vol./Std. gekrackt. Die Dauer des Krack-Cyklus betrug 60 bzw. 25 Minuten.

Der flüssige Produktanfall (ohne C_3O_4) wurde in Benzin mit $E = 150^\circ$, 1 Schwerbenzin 150-200° und Krack-b-Mittelöl über 200° zerlegt.

Von den einzelnen Fraktionen wurden die spezifischen Gewichte, die Anilinpunkte und die Siedekurven bestimmt. Von den beiden Benzinfractionen außerdem noch die Jod-Zahl, die O.Z. (Motor) und, soweit das Produkt reichte, die O.Z. (Motor) + 0,12 % Pb.

Die Ausbeutergebnisse sind in Zahlentafel 1 (als Mittelwerte aus mehreren Versuchen) zusammengestellt.

Zahlentafel 2 enthält die Untersuchungsergebnisse der Benzine und Krack-b-Mittelöle und Zahlentafel 3 die Zusammensetzung der Vergasung, getrennt in Flüssiggas (C_3O_4) und Trockengas (C_0-C_2).

Die Kurvenblätter 1 bis 3 enthalten die Untersuchungsergebnisse der Krackbenzine in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen in graphischer Darstellung, Kurvenblatt 4 und 5 die Zusammensetzung der Vergasung.

Ausbeute und Produktverteilung (Zahlentafel 1).

Steigende Kracktemperatur vergrößert naturgemäß die Spaltung (Abnahme des Krack-b-Mittelöls), das gleiche gilt für Durchsatzverminderung und Verkürzung des Krackcyklus.

Während Koks- und Gasmenge, insbesondere die Flüssiggasmenge, mit steigender Temperatur stark zunehmen, ist die Zunahme der Benzinteile weniger groß. Infolgedessen wird mit zunehmender Temperatur das Verhältnis von Gas + Koks : Bz + Gas + Koks ungünstiger.

Bei gleicher Zykluslänge führt Durchsatzverringering von 1,2 auf 0,6 Vol./Vol./Std. zu besserer Produktverteilung, während Abkürzung des Krackzyklus von 60 auf 15 Min. bei gleichem Durchsatz (1,2), besonders bei 450 und 480°, zu bedeutend schlechterer Produktverteilung führen.

Krackprodukte (Zahlen tafel 2).

Vergleicht man die Jod- und Oktan-Zahlen der mit Durchsatz 1,2 in 60 und 15 Min.-Zyklen bei den Temperaturen 420°, 450° und 480° erhaltenen Krackbensins mit $\Sigma = 150^\circ$ (Kurvenblatt 1), so sieht man, daß die Jod-Zahlen mit steigender Temperatur ansteigen. Da sich die Jod-Zahlen in diesem Fall auf Produkte gleichen Mol-Gewichts beziehen, nimmt also der Olefingehalt des Krackbensins Σ (mit $\Sigma = 150^\circ$) mit der Spalttemperatur zu. Die absolute Höhe sowie die Steigerung der Jodzahl ist für 60 Min.-Zyklen höher als für 15 Min.-Zyklen. Nach der Jod-Zahl berechnet hat das in 60 Min.-Zyklen erhaltene 150er Benzin:

ca.	28 %	Olefine	bei	420°
"	25 %	"	"	450°
"	40 %	"	"	480°

Das unter gleichen Bedingungen in 15 Min.-Zyklen erhaltene 150er-Benzin hat:

ca.	15 %	Olefine	bei	420°
"	16 %	"	"	450°
"	26 %	"	"	480°

Die Verkürzung des Krack-Zyklus von 60 auf 15 Minuten wirkt sich demnach, wie schon bekannt¹⁾, in dem untersuchten Temperaturbereich in einer Abnahme des Olefingehaltes der Krackbensins aus.

(Der nur geringe Unterschied der Jod-Zahlen bei 420° zwischen 60 und 15 Min.-Zyklus könnte seinen Grund in einer Fehlbestimmung der Jod-Zahl haben.)

1) s. Bericht Fr. v. 31.3.30, 12 7141.

Die O.Z. des 150er Benzins zeigt keine eindeutige Temperaturabhängigkeit. Im Mittel bleibt sie bei Temperaturänderung etwa auf gleicher Höhe. Dagegen wird die O.Z. des Schwerbenzins 150 - 200° bei Erhöhung der Cracktemperatur erhöht.

Da das 150er Benzin mit Temperatursteigerung olefinreicher, dabei in der O.Z. aber nicht besser wird, kann die O.Z. durch Änderung des Olefingehaltes kaum beeinflusst werden, eine Tatsache, die sich bei katalytischen Crackbenzinen immer wieder zeigt.

Wie aus Kurvenblatt 2 ersichtlich wird, sinkt der Anilinpunkt des 150er Benzins mit steigender Temperatur nur wenig ab (bei 60 Min.-Zyklen von 47° auf 39°, bei 15 Min.-Zyklen von 49 auf 43°). Dieses Absinken ist wahrscheinlich nur eine Folge des steigenden Olefingehaltes.

Der Anilinpunkt des Schwerbenzins 150 - 200° sinkt bei Temperatursteigerung beträchtlich (von 31° auf 9,5° in 60 Min.-Zyklen, von 26° auf 6° in 15 Min.-Zyklen) dagegen bleibt die Jod-Zahl in diesem Anteil leidlich konstant. Der Schwerbenzanteil hat bei 60 Min.-Zyklen im Mittel eine Jod-Zahl von 16, bei 15 Min.-Zyklen von 11, entsprechend einem Olefingehalt von 9,5 % bzw. 6,5 % (Mol-Gew. des Schwerbenzins = 150). Das Absinken des Anilinpunktes in diesem Anteil wird also auf steigen der Aromatisierung beruhen, die eine Erhöhung der O.Z. zur Folge hat.

Der Einfluss der Siedekurve ist bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Bei den 150er Benzinen aus 60 Min.-Zyklen ist die Abwesenheit der Siedekurven gering, sodass sich eine Korrektur erübrigen würde. Die Benzine aus 15 Min.-Zyklen verhalten sich bei steigender Temperatur flüchtiger. Dies ist eine Folge des in größerer Menge gelösten Eutans (höhere C_2O_4 -Vergasung).

In Kurvenblatt 3 sind die mit Durchsatz 0,6 in 60 Min.-Zyklen erhaltenen Benzine ausgewertet. Hier ist der mit Temperatursteigerung einsetzende Abfall der Jod-Zahl im 150er und im Schwerbenzin bemerkenswert.

Beim 150er Benzol fällt die Jod-Zahl von 53,5 auf 45,5, der Olefingehalt von 21 % auf 18 %. Da gleichzeitig der Anilinpunkt abfällt (von 47,5° auf 39°) ist unter diesen Fahrbedingungen eine durch die Temperatursteigerung eintretende Aromatisierung des 150er Benzols anzunehmen. Die Flüchtigkeit des (unstabilierten) Benzols steigt auch hier mit Erhöhung der Cracktemperatur.

Im Schwerbenzol (150 - 200°) fällt die Jodzahl von 13,6° über 12,8 auf 6,8 (Olefine = 8 %, 7,5 %, 4 %), der Anilinpunkt von + 23,5° auf - 0,5°, was ebenfalls auf verstärkte Aromatenbildung schließen läßt.

Die O.Z. der 150er Benzole wird durch die Temperatur nicht eindeutig beeinflusst, die der Schwerbenzole zeigt aber deutlichen Anstieg in Abhängigkeit von der Temperatur (Aromatenbildung).

Krack-b-Mittelöl (Zahlentafel 2).

Das spezifische Gewicht der Krack-b-Mittelöle liegt in allen Fällen höher als das des Einspritzöls. Mit Steigerung der Cracktemperatur ist ein Anstieg des spezifischen Gewichtes der b-Produkte verbunden. Anilinpunkt und Siedekurve zeigen keine eindeutige Beziehung zur Cracktemperatur. Bei 15 Min.-Zyklen und Durchsatz 1,2 scheint der Anilinpunkt des b-Produktes mit Erhöhung der Cracktemperatur abzufallen. Bei Durchsatz 1,2 und 60 Min.-Zyklen scheint bei Temperaturerhöhung eine Vermehrung der bis 370° siedenden Anteile eintreten. Der Endpunkt der b-Produkte liegt mit 355 bis 360° nur wenig höher als der des Einspritzproduktes (345°).

Yergasung (Zahlentafel 3).

In der C_2O_4 -Fraktion steigt der C_4H_8 -Gehalt mit Erhöhung der Cracktemperatur, der C_3H_6 -Gehalt bei 60 Min.-Zyklen und Durchsatz 1,2 ebenfalls.

Der Propangehalt steigt bei Durchsatz 1,2 und 60 Min. nur wenig, bei 15 Min. und Durchsatz 1,2 fällt er mit steigender Temperatur stark ab.

000268

- 6 -

Der Butangehalt fällt bei 60 Min.-Zyklen und Durchsatz 1,2 bei Temperatursteigerung stark, bei 15 Min.-Zyklen ist keine deutliche Temperaturabhängigkeit erkennbar.

Der Gehalt der Butanfraktion an i-Butan nimmt mit Steigerung der Kradtemperatur und Verkürzung des Kradzyklus ab (bei 60 Min.-Zyklen nicht ganz eindeutig).

Der Äthylengehalt des Trockengases nimmt mit steigender Kradtemperatur deutlich ab, dagegen steigt der Anteil an gesättigten Kohlenwasserstoffen.

Der H_2 -Gehalt schwankt nur wenig innerhalb der einzelnen Versuchareihen, er steigt mit Verkürzung des Kradzyklus bzw. Verminderung des Durchsatzes.

Tablenteafel 2 (Benzin und Mittelöl).

000270

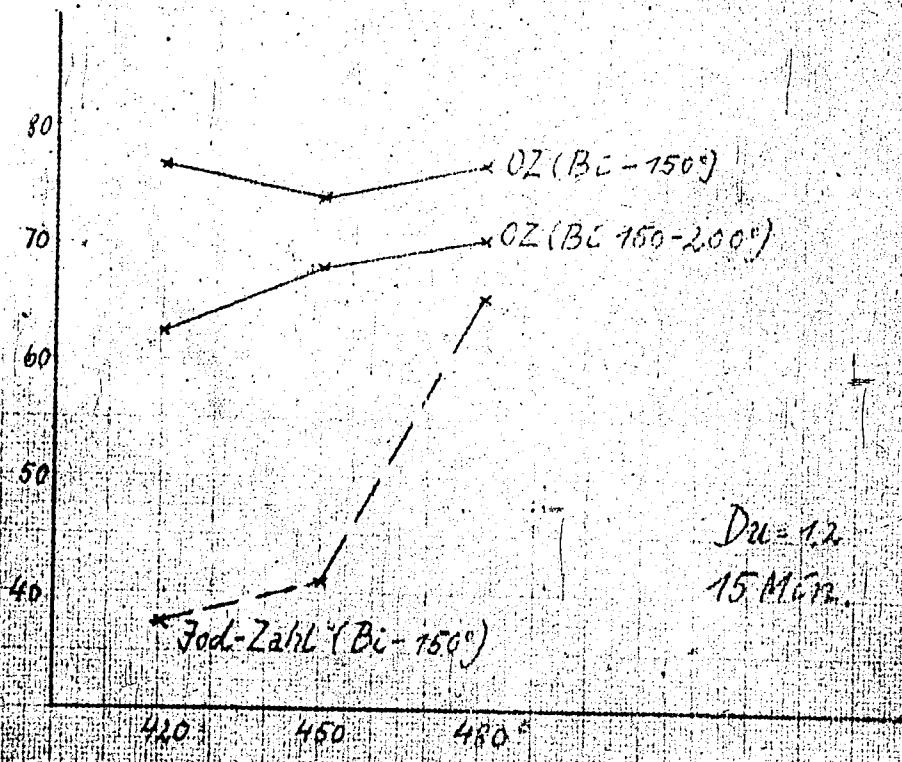
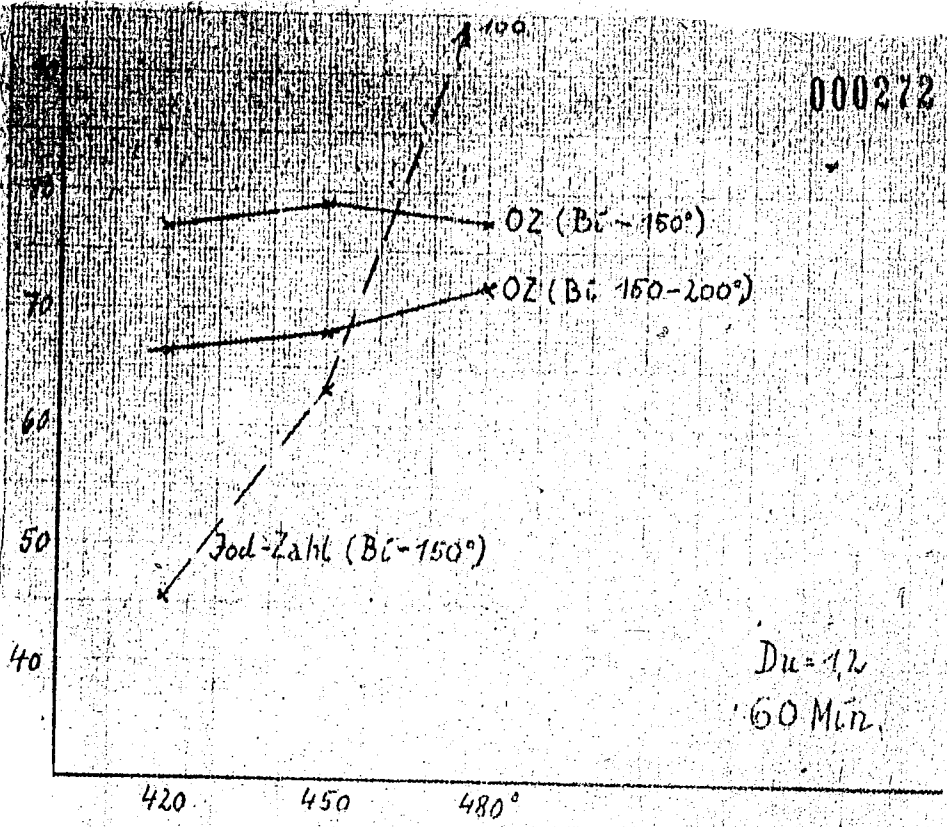
Mikrothar Dieselöl		K 6752 (B1 + A1)								
Temp.	Min-	420°	450°	480°	430°	450°	480°	420°	450°	480°
Da (V/V/Std)	spr.	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	0,6	0,6	0,6
Dauer Min.	Prod.	60	60	60	15	15	15	60	60	60
B1 - 150°										
Spes. Gew.										
A.P.		0,6945	0,697	0,696	0,702	0,697	0,695	0,694	0,698	0,696
Beginn		47°	44°	39°	49,5°	45,5°	43°	47,5°	44,2°	39°
- 90°		25°	24°	26°	29°	28°	26°	22°	26°	22°
- 100°		38%	58,5%	64%	52%	59%	69,5%	60%	69%	67%
B		68%	67,5%	72,5%	62%	69,5%	79%	69,5%	70,5%	74%
Jed-Zahl		153°	153°	153°	153°	153°	152°	150°	150°	152°
0,2% (M)		45,5	63	100	37,5	41	69,4	53,5	45,5	45,5
0,2% (M) + 0,12% Pb		77	79	77,5	76,8	74	76,7	77,2	75,3	75
		89	91,5	88	92,4	92	89,8	91	87,6	87,6
B1 150-200°										
Spes. Gew.										
A.P.		0,812	0,817	0,826	0,808	0,821	0,829	0,816	0,824	0,836
Beginn		31°	27,5°	11,5°	26°	14°	6°	23,5°	12,8°	-0,5°
- 170°		154°	155°	154°	155°	155°	156°	152°	153°	156°
B		46%	48%	49,5%	49%	56%	54%	48,5%	46,5%	48%
Jed-Zahl		218°	216°	207°	207°	205°	208°	212°	207°	208°
0,2% (M)		17	15	19	12	14	8	13,8	12,8	6,8
+ 0,12% Pb		66,2	68	72	62,5	68	70,5	64	66,8	71,4
		77,2	79	81	---	---	---	---	---	---
B1 01 Untere										
Spes. Gew.										
A.P.		0,846	0,850	0,851	0,854	0,853	0,855	0,858	0,852	0,858
Beginn		70,5°	65,6°	67°	66,3°	63,8°	60,8°	60,8°	62,5°	64°
- 250°		237°	246°	242°	245°	238°	233°	222°	233°	243°
- 275°		2,0	2,0	3,5	---	6,0	8,0	10,0	9,0	2,5
- 300°		9,5	23,5	25,0	27,5	34,0	38,5	33,5	32,0	27,5
- 325°		42,2	57,5	60,8	62,5	68,5	69,0	66,5	64,5	64,0
- 350°		85,0	89,0	88,0	89,5	91,5	91,0	89,0	83,5	89,0
B		---	96,5	96,0	97,8	98,5	97,0	95,5	96,5	97,0
		345/993	360°	360°	356°	355°	360°	360°	360°	360°

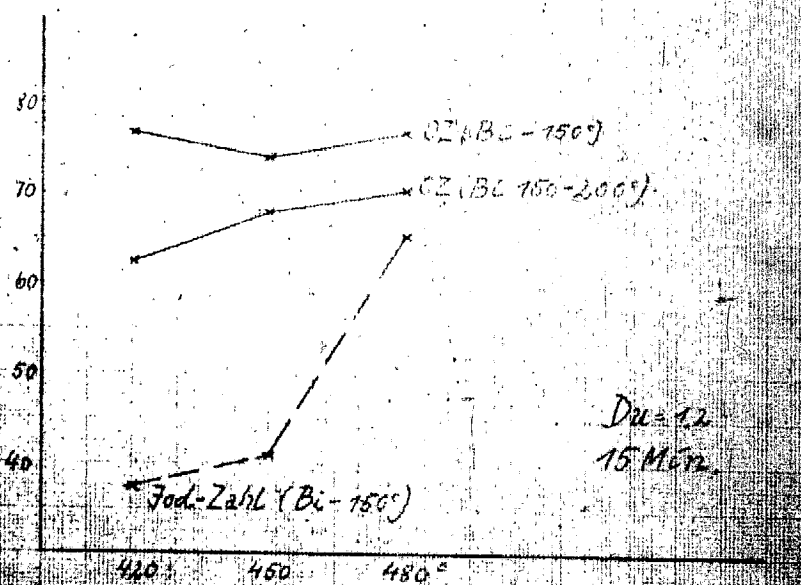
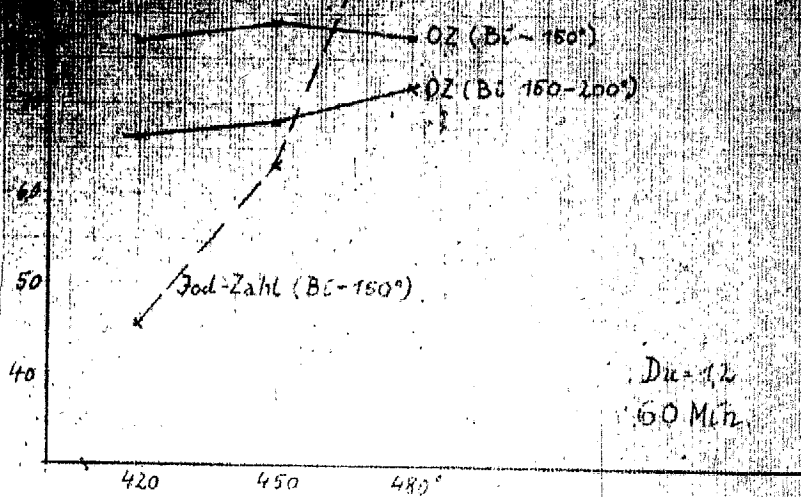
000271

Zahlentafel 3 (Verdauung).

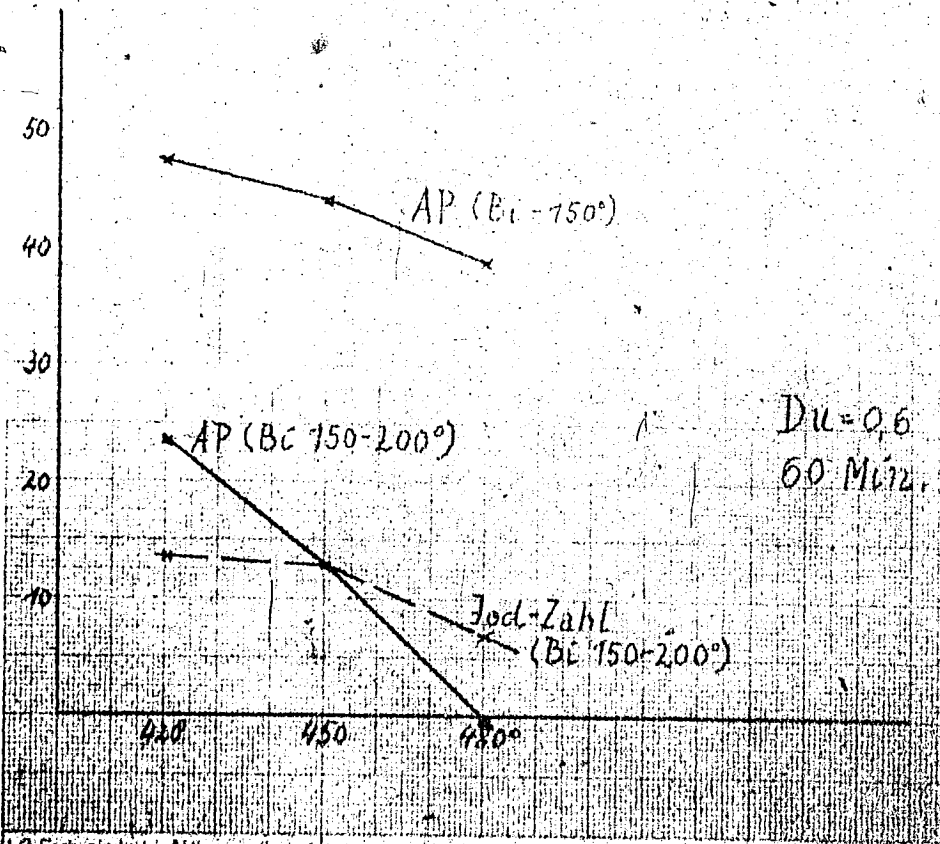
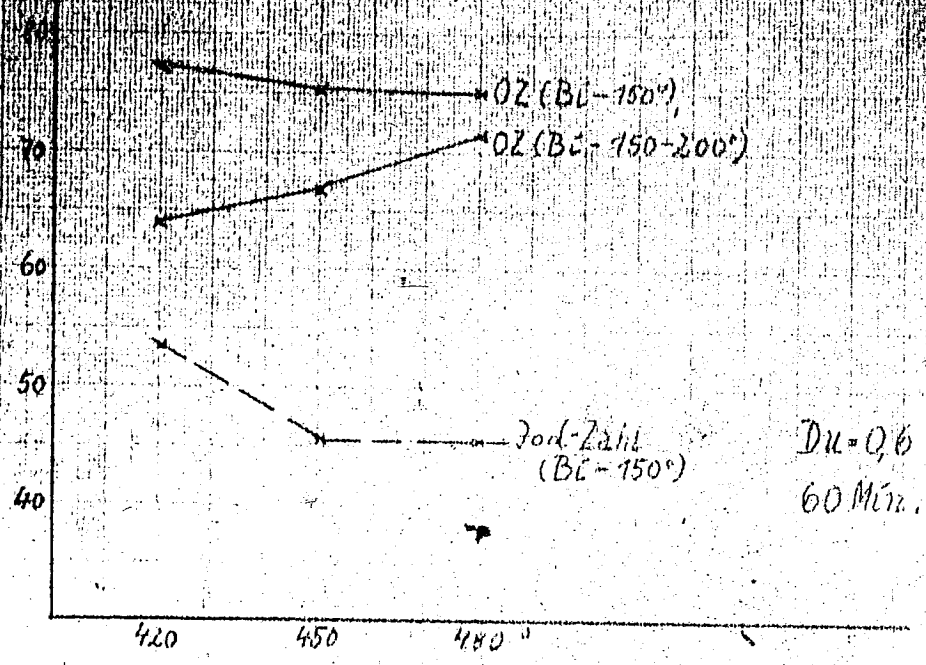
Temp.	Dilvorthor Dieselöl (p 189)				K 6752 (81-A1)		
	420°	450°	480°	420°	450°	480°	420°
Dr (V/V/Ghd.)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	0,6
Dauer, Min.	60	60	60	15	15	15	60
Flüssigkeiten							
a) Vol.-%							
C ₂ H ₆	24,4	27,6	32,1	22,2	19,7	20,0	21,5
C ₃ H ₈	22,3	21,5	23,2	26,9	22,9	18,9	27,2
C ₄ H ₁₀	9,8	10,1	12,9	6,6	9,2	12,8	9,9
C ₄ H ₁₀	36,8	30,1	25,8	34,6	39,4	37,6	33,4
10% in C ₄ H ₁₀	97	91,5	95	88	84	80	75
C ₅	6,7	10,7	6,0	9,7	9,3	10,7	8,7
b) Gew.-% (O₂-frei)							
C ₂ H ₆	21,7	26,3	29,5	20,7	17,9	18,4	19,9
C ₃ H ₈	21,0	21,3	22,4	26,3	21,3	19,1	26,3
C ₄ H ₁₀	11,7	12,7	15,7	8,2	11,2	15,7	21,4
C ₄ H ₁₀	45,6	39,5	32,4	44,8	49,6	47,9	42,4
Trockengas							
a) Vol.-%							
Om Hn		23,5	18,5	32,4	20,0	15,5	14,1
H ₂		44,0	40,4	53,0	50,2	51,0	58,0
Summe		(17,6)	(11,2)	(1,2)	(15,6)	(13,2)	(15,4)
KW		32,5	41,1	14,6	29,8	33,5	27,9
Mittl. O		1,59	1,29	1,08	1,63	1,44	1,67
b) Gew.-%							
Om Hn		42,9%	36,4%	72,0%	40,0%	33,8%	32,3%
H ₂		5,7%	5,7%	8,3%	7,2%	8,0%	9,6%
KW		51,6%	58,2%	19,8%	52,9%	58,0%	58,1%
				zu viel Luft			

000272



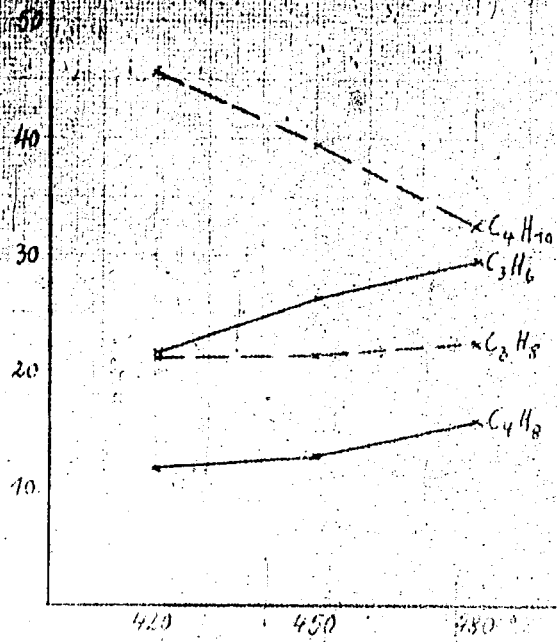


000274

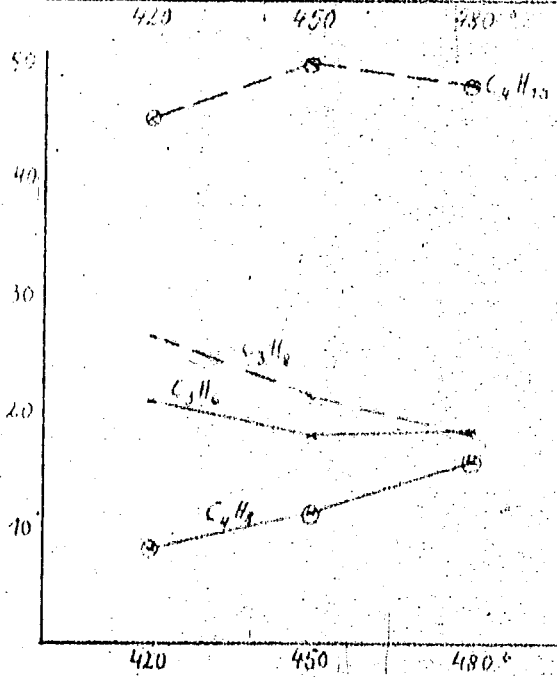


000275

Genst

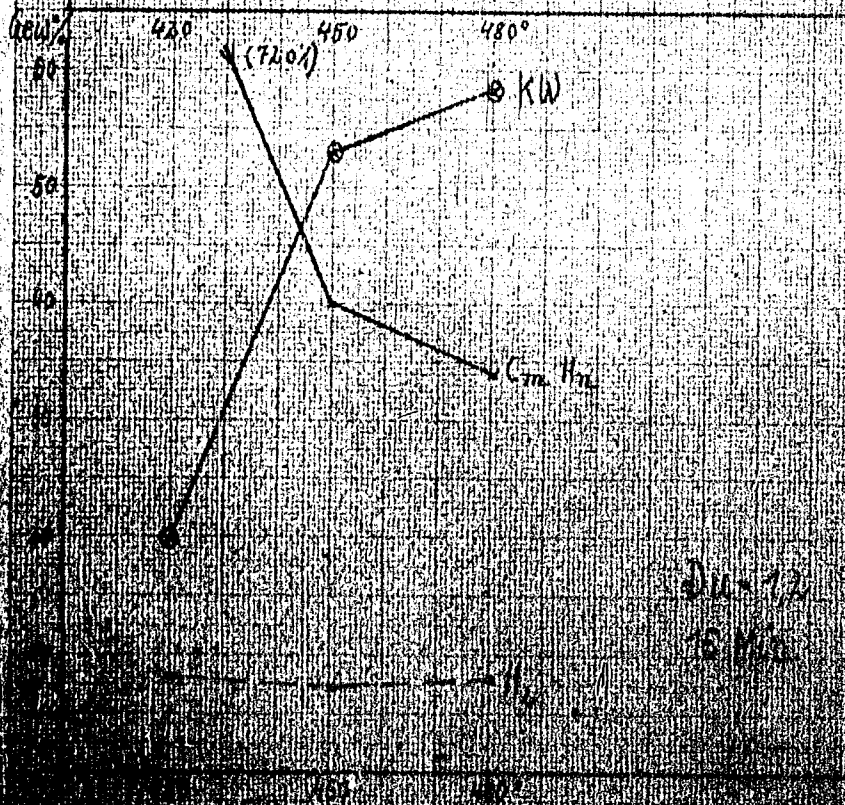
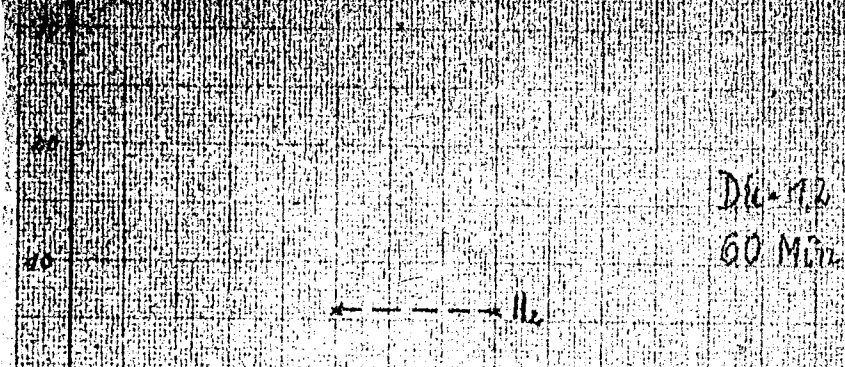


Du = 1,2
60 Min



Du = 1,2
15 Min

C₃ C₄ - Vergasung in Genst-%



C.G. - Verpassung in Gem.